

X-031 - DETERMINAÇÃO DA EFICIÊNCIA DA REMOÇÃO DE GÁS ODORANTE EM UM SISTEMA DE AERAÇÃO COM ARGILA

Tuilly de Fátima Macedo Furtado Guerra

Engenheira Química pela Universidade Federal de Campina Grande. Mestranda em Engenharia Civil e Ambiental pela Universidade Federal de Campina Grande.

Ana Cristina Silva Muniz ⁽¹⁾

Doutora em Engenharia Ambiental pela Universidade Federal de Santa Catarina. Professora da Unidade Acadêmica de Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande.

Meiry Glaucia Freire Rodrigues

Doutora pela Université de Poitiers. Professora da Unidade Acadêmica de Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande.

André Luiz Fiquene de Brito

Doutor em Engenharia Ambiental pela Universidade Federal de Santa Catarina. Professor da Unidade Acadêmica de Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande.

Janduy Guerra Araújo

Doutor em Engenharia Mecânica pela Universidade Federal da Paraíba. Professor da Unidade Acadêmica de Tecnologia do CDSA/UFCG.

Endereço ⁽¹⁾: Rua Aprigio Veloso, 882. Bodocongó – Campina Grande - PB - CEP: 58109-970 - Brasil - Tel: (xx) 2101 – 1115 – e-mail: anamuniz@deq.ufcg.edu.br

RESUMO

Entre as fontes de poluição do ar destacam-se os odores. Eles são responsáveis pelo maior número de queixas aos órgãos controladores do meio ambiente, pois além de causar incômodo, a sua exposição está associada a problemas do sistema respiratório, dor de cabeça, náuseas e outros. As refinarias de petróleo são o ramo de indústria que mais se evidencia na geração de odores, devido a liberação de várias substâncias com intensidade odorante nas diversas etapas do refino. O gás sulfídrico (H₂S) destaca-se entre as substâncias causadoras de odor, pois além de mal estar, mesmo em concentrações relativamente baixas, já causam grande impacto ao meio ambiente e à saúde das pessoas. Devido a isso, se faz necessário desenvolver e aperfeiçoar técnicas de remoção do H₂S. Este trabalho teve como objetivo avaliar um sistema de aeração tratado com argila, através da análise da eficiência da mesma associada ao uso do adsorvente na remoção de odores produzidos pelos efluentes de refinaria de petróleo. Para isso, montou-se um sistema piloto de seis reatores acoplados a aeradores com difusor jato de ar. A argila empregada foi a Bofe Natural e foi usada em três reatores. A concentração do H₂S foi determinada pelo detector multigases *Dräger* X-am 7000 antes e após seis horas de aeração. Os resultados de eficiência de remoção obtidos para a aeração sem uso de adsorvente obteve uma média de 28,77 % de remoção do H₂S e 100% para a aeração com argila. Isto se deve provavelmente a argila ser um bom adsorvente unida à técnica de aeração para remoção de odores.

PALAVRAS-CHAVE: Odores, Aeração e Argila.

INTRODUÇÃO

A poluição do ar decorrente do processo industrial representa um grande problema mundial. Entre todas as fontes de poluição atmosférica, se destacam os odores, pois eles afetam diretamente a qualidade do ar. A emissão de odores na vizinhança de instalações industriais, em especial, as refinarias causa incômodo e problemas respiratórios para habitantes locais.

A exposição a odores podem causar uma variedade de indesejáveis reações nas pessoas, que podem variar desde simples incômodos até efeitos sobre a saúde. Exposições prolongadas a odores podem ocasionar desconforto, náusea, dores de cabeça, vômitos e problemas respiratórios. Além disso, longas exposições podem acarretar problemas psicológicos e levar a sintomas como stress emocional, perda de apetite, insônia e alta irritabilidade (BALBINOT, 2010).

Os compostos sulfurados estão entre as substâncias mais odorantes conhecidas e podem ser detectados em baixas concentrações, na ordem de partes por bilhão (ppb). Quanto à estrutura química, eles se dividem em duas categorias: sulfetos ($-S$) e mercaptanas ($-SH$) (BALBINOT, 2010).

As refinarias de petróleo estão entre as principais fontes de emissão de poluentes e também de compostos sulfurados. A implementação de uma refinaria de petróleo causa problemas ambientais desde a sua instalação até a fase final do processo. Silva *et al* (2012) lista os efeitos à saúde e ao meio ambiente provocados pela geração de poluentes atmosféricos em várias fases do processo do refino. Na fase de operação há emissão de vários poluentes, como compostos orgânicos voláteis (acetileno, etano, eteno e etc.), monóxido de carbono, gases amoniacais e material particulado. Entre eles destaca-se a emissão de H_2S . Os efeitos causados por esse gás estão mostrados no Quadro 1.

Quadro 1: Efeitos da emissão de H_2S

Poluente	Efeitos à saúde	Efeitos ao meio Ambiente
H_2S	Irritação nos olhos, problemas no sistema respiratório e digestivo, distúrbios no SNC.	Odor desagradável ao meio ambiente, danos à vegetação e solo.

Fonte: SILVA *et al* (2012)

O processo de formação do H_2S pode ser descrito pelas Equações (1) e (2), conforme SCHIRMER (2004).



Sendo M.O a matéria orgânica

As espécies sulfuradas em equilíbrio no meio aquoso estão em função do potencial hidrogeniônico. Apenas a forma molecular do H_2S é responsável pelos problemas de odor. Condições ácidas favorecem a formação de H_2S , enquanto que básicas inibem sua formação (SCHIRMER, 2004).

Além de seu odor desagradável, o gás sulfídrico (H_2S) é um gás altamente tóxico. Após a inalação, o sulfeto reage com enzimas na corrente sanguínea e inibe a respiração celular, podendo resultar em paralisia pulmonar súbita, colapso e morte (BONATTO, 2013).

Segundo Szarblewski (2012) a exposição máxima permitida por períodos prolongados é de 10 ppm, sendo que 30 minutos de exposição a concentrações superiores de 300 ppm torna-se fatal.

Diante disso, a emissão de H_2S se destaca entre os poluentes, não só por está associado à produção de odores desagradáveis, mas devido seu potencial deletério à saúde humana. Então, se faz necessário desenvolver métodos para tratamento desse gás. Entre as técnicas de abatimento do teor de H_2S destaca-se a aeração e a adsorção.

Aeração

A aeração é uma operação unitária que proporciona um bom contato entre a água e o ar, ocasionando transferência de gases e substâncias voláteis/semi-voláteis entre as duas fases. A taxa, na qual a transposição ocorre, é o resultado das concentrações relativas do contaminante no ar e na água e do contato entre as fases. As quantidades relativas de substâncias voláteis contidas no ar e na água e suas concentrações na água, no que se refere aos seus pontos de saturação, são fatores que controlam a taxa sob o qual a troca ocorre (ZAT, 2009).

Os fatores críticos que determinam a eficiência de aeração incluem: tempo de aeração, relação de área de superfície de arejamento e volume de água e ventilação. Estes fatores têm ligação direta com o tipo físico do equipamento de aeração a ser utilizado. Normalmente, dois tipos são usados: exposição de filmes de água e introdução de pequenas bolhas de ar (ZAT, 2009).

A injeção de ar faz com que a concentração de O_2 no meio aumente transformando o H_2S (odorante) em formas ionizadas como S^{-2} e SO_4^{-2} (não odorantes), conforme as Equações (3) e (4) (SCHIRMER, 2004):



Os sistemas que envolvem aeração são previstos nos casos em que a água contém substâncias voláteis (constantes de Henry $> 0,1 \text{ M.atm}^{-1}$). A constante de Henry para H_2S é de $0,115 \text{ M.atm}^{-1}$, logo a aeração seria um método de tratamento adequado. Porém a pesquisa desenvolvida por ZAT (2009) mostrou que isoladamente a aeração não apresenta alta eficiência na remoção do gás.

Adsorção

A adsorção pode ser definida como um fenômeno no qual moléculas de uma fase fluída aderem em uma superfície sólida, sem modificação química. De um modo geral, a adsorção acontece como resultado de forças não balanceadas na superfície de um agente sólido, o adsorvente, e que seguram certas moléculas do fluído, o adsorvato, ao redor da superfície do sólido (SILVA, E., 2014).

Segundo Szarblewski (2012) no processo de adsorção as moléculas dos líquidos, gases ou vapores (adsorvato) são retidas por forças físicas (adsorção física ou fisiossorção) ou químicas (adsorção química, quimiossorção) na superfície de um sólido (adsorvente).

Na adsorção utiliza-se normalmente, como adsorvente, o carvão ativado, devido à sua grande capacidade e eficiência nos tratamentos dos efluentes, porém o seu emprego faz com que o tratamento não seja economicamente viável, devido a sua dificuldade de regeneração (ALVES, 2013). Devido a isso várias pesquisas têm sido realizadas para propor materiais alternativos ao carvão ativado para o processo de adsorção, como, por exemplo, a argila.

Como a técnica de aeração isoladamente não apresenta bons resultados para remoção de H_2S de acordo com ZAT (2009) foi proposto a associação da aeração com a adsorção objetivando alcançar alta eficiência. Para isso, analisou-se a eficiência de remoção em um sistema de aeração associado ao uso de adsorvente, (argila Bofe Natural) de um efluente sintético similar aos de uma refinaria de petróleo com forte intensidade odorante.

MATERIAIS E MÉTODOS

Essa pesquisa foi realizada no Laboratório de Gestão Ambiental e Tratamento de Resíduos (LABGER), pertencente à Unidade Acadêmica de Engenharia Química (UAEQ), no Centro de Ciências e Tecnologia (CCT), Campus I, da Universidade Federal de Campina Grande (UFCG), no Estado da Paraíba, Brasil.

MATERIAIS

Efluente Sintético

O preparo do efluente sintético foi feito com o objetivo de simular o mesmo com forte potencial odorante de gás sulfídrico, similar ao odor desse gás, usando como parâmetro de magnitude o máximo de 30 ppm de concentração desse em solução. O preparo seguiu o recomendado por Canela (1999) *apud* Godke (2011), por meio da dissolução de 1g de sulfeto de sódio comercial (Na_2S – CAS 901-94-7) em escamas mais a adição de 2,4 g de fosfato de sódio (NaH_2PO_4 – CAS 89140-32-9) padrão analítico (p.a.) em pó e 0,6 ml de ácido sulfúrico p.a. (H_2SO_4 – CAS 7664-93-9) a 0,05 M para controle do pH (10 ± 1), em água destilada e, consequente geração de gás sulfídrico, segundo a Equação (5).



Argila Bofe Natural

A Argila Bofe Natural empregada nesse trabalho tem como origem o Município de Boa Vista ($07^\circ 15' 32'' \text{ S}$, $36^\circ 14' 24'' \text{ O}$), Paraíba. A mesma foi usada na forma “*in natura*”, ou seja, não sofreu tratamento térmico e químico. A Figura 1 mostra a argila sendo homogeneizada.



Figura 1: Argila Bofe Natural sendo homogeneizada

MÉTODOS

Montagem

A montagem do sistema de aeração foi adaptada de Schirmer (2004), a partir de um equipamento piloto em regime de batelada, no qual foram montados 6 reatores piloto com capacidade para 1 Litro (L), onde em cada um foi adicionado 600 mL do efluente sintético, enquanto que 400 mL foram deixados como “*headspace*” para a contenção dos gases. Dos 6 reatores 3 contiveram apenas o efluente sintético, enquanto que 3 contiveram, 6 g.L⁻¹ de argila Bofe Natural em pó.

A aeração foi realizada de forma a promover agitação do meio, ocorrendo com o uso de aerador, com capacidade para vazões de ar de até 2 L.min⁻¹. O sistema de tubulação do aerador aos difusores contou com um regulador de vazão (rotâmetro), de maneira a se obter a vazão desejada nos reatores. A Figura 2 apresenta o esquema de montagem do sistema de aeração sem e com adição da argila Bofe Natural em pó.

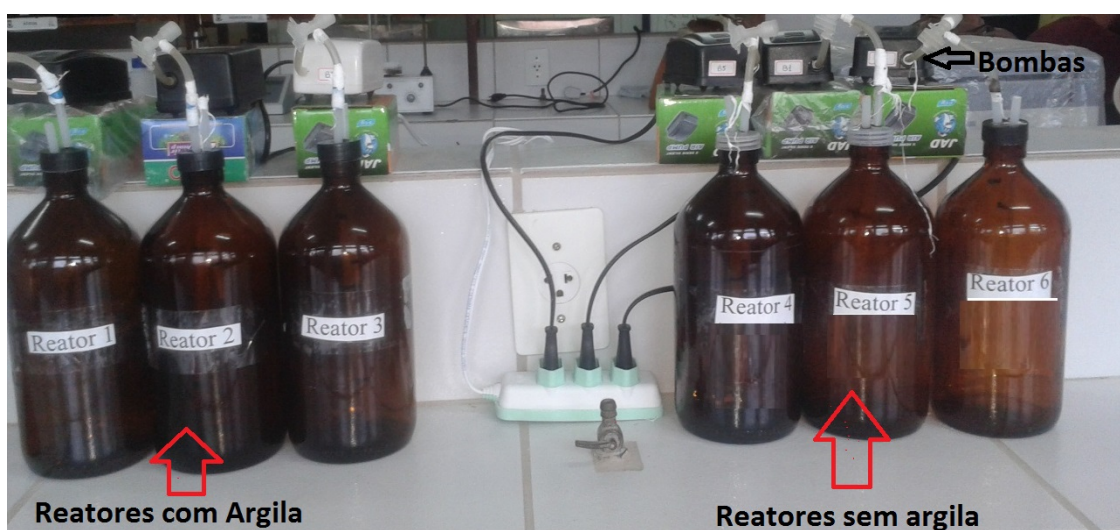


Figura 2: Esquema do sistema de aeração sem e com adição de Argila

Monitoramento do Experimento: Determinação do Gás Sulfídrico

O monitoramento do sistema experimental ocorreu por meio dos seguintes fatores:

- Tempo de aeração de 6 horas;
- Vazão de ar de 2 L.min⁻¹;
- Difusão com jato de ar.

O monitoramento aconteceu antes e após cada batelada, totalizando 4 bateladas ($n = 4$) para cada sistema sem e com argila, respectivamente. Esse número de bateladas é baseado segundo a Norma EN 13.725 (CEN, 2003). O tempo de aeração foi monitorado por meio de um cronometro e a vazão foi controlada por um rotâmetro.

Os procedimentos de determinação da concentração do H₂S para verificação do desempenho dos reatores (sem e com argila) foram feitos através da medida da concentração de H₂S em dois pontos do sistema: entrada e saída do reator. Para isso, foi utilizado o “Dräger X-am 7000” com limite de medição de 100 ppm. A Figura 3 apresenta o equipamento.

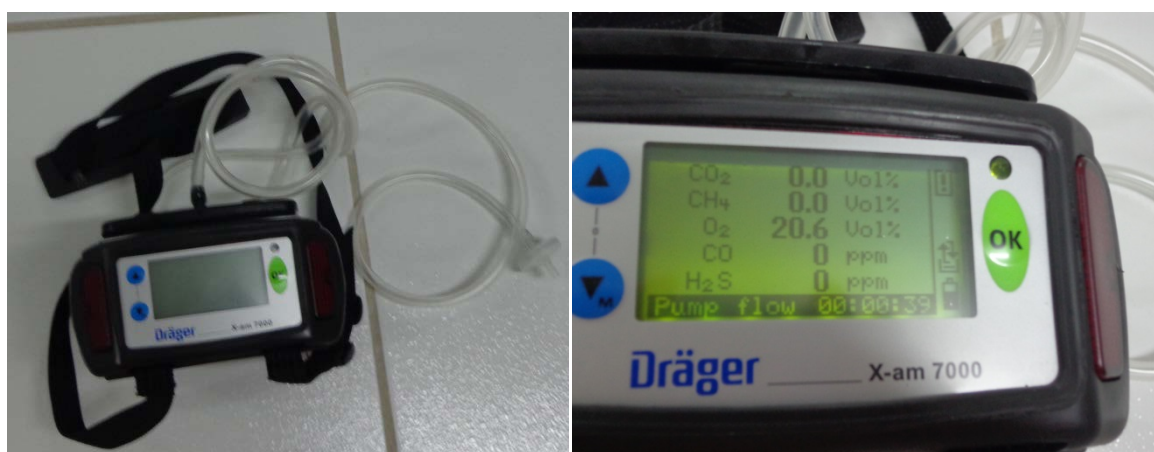


Figura 3: Detector multigases Dräger X-am 7000 utilizado para detecção do H₂S.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

As concentrações médias H₂S nos reatores antes e após a aeração com e sem o uso de argila são mostradas na Tabela 1.

Tabela1: Concentração do H₂S encontrado nos experimentos

n	Concentração do H ₂ S em ppm antes e após a aeração de 6h com vazão de ar média de 2L.min ⁻¹ .			
	Sem o uso de Argila		Com o uso de Argila	
	Antes	Depois	Antes	Depois
1	21	10	11	nd
2	14	9	14	nd
3	11	8	11	nd
4	28	20	24	nd
5	14	7	11	nd
6	22	18	8	nd
7	14	13	12	nd
8	10	10	24	nd
9	43	20	18	nd
10	36	28	14	nd
11	28	23	19	nd
12	40	27	21	nd
Média	23,42	16,08	15,6	-
Desvio padrão	11,55	7,54	5,45	-

Legenda: nd – não detectado na escala de 0 – 100 ppm.

Observando-se a Tabela 1, nota-se que houve uma variabilidade das leituras de concentração com o *Dräger X-Am 7000*, haja vista, ter sido obtida uma média de 23,42 ppm e um desvio-padrão de 11,55 ppm com relação aos reatores sem argila (antes da aeração). Já com relação aos reatores com argila (antes da aeração) foi obtida uma média de leitura de 15,6 ppm para um desvio-padrão de 5,45 ppm. Essas variações podem ser atribuídas a homogeneização do sistema após a adição de todos os componentes (Na₂S, NaH₂PO₄ e H₂SO₄), ou seja, o sistema poderia ter sido homogeneizado por mais tempo, conforme sugere GODKE (2011), agitação por 5 minutos antes da leitura, já que foi homogeneizado por apenas 1 minuto.

Em relação às concentrações tomadas após a aeração observa-se uma média de 16,08 ppm e desvio-padrão de 7,54 ppm para os reatores sem argila. Essa menor variabilidade foi atribuída ao próprio sistema de aeração em si, haja vista, o sistema ter sido aerado por 6 horas, promovendo a diminuição da concentração do H₂S e eficiência na homogeneização do efluente. Já que, segundo Zat (2009), o tempo de aeração, relação de área de superfície de arejamento, volume de água, assim como a ventilação são fatores determinantes da eficiência de aeração.

Com respeito aos reatores com argila, não foi detectada concentração de H₂S na escala de leitura do equipamento, ou seja, entre 0 e 100 ppm. Esse fato pode ser atribuído a capacidade adsorvente da argila usada (argila esmectita Bofe natural), que possivelmente pode ter exercido elevado poder de adsorção, fazendo com que a concentração do gás tenha diminuído para partes por bilhão (ppb), consequentemente não sendo possível leitura pelo *Dräger X-am 7000*, em termos de ppm.

Segundo Cunha (2013) a argila esmectita possui em sua constituição lamelas formadas por uma folha octaédrica com metais entre duas folhas tetraédricas, o que a caracteriza como argilomineral. Acredita-se que essa estrutura possuindo metais nas suas camadas internas tenha provavelmente contribuído para a adsorção do H₂S.

A Tabela 2 mostra as magnitudes do teste de normalidade dos resultados segundo *Anderson-Darling*, a uma probabilidade de 5% de significância ($\alpha = 0,05$). O teste foi aplicado usando-se o *SOFTWARE ASSISTAT 7.7* (2014).

Tabela 2: Teste estatístico no nível de 95% de confiança para verificar a normalidade dos dados, segundo Anderson-Darling.

Reatores	Valor Observado	Valor Crítico	p-valor	Normalidade
Solução sem Argila				
Antes da aeração	0.46	0.68	$p > .15$	Sim
Após a aeração	0.46	0.68	$p > .15$	Sim
Solução Com argila				
Antes da aeração	0.46	0.68	$p > .15$	Sim

Na Tabela 2 observa-se que os valores de 0,46 expressam a normalidade dos resultados encontrados, ou seja, para as condições da pesquisa (vazão de 2 L.min⁻¹, tempo de 6 horas, difusor jato de ar) as concentrações encontradas antes da aeração (reatores sem e com argila) e após aeração (para os reatores sem argila) têm homocedasticidade (normalidade) nos resultados. Também se observa que a Tabela 2 não apresenta o teste de normalidade para os reatores com argila após aeração, isto se deve ao fato de que para todas as leituras, a concentração não foi detectada para escala em ppm, logo não ocorreu desvio-padrão, assim não foi possível aplicar o teste.

Após comprovar a linearidade do experimento foi possível determinar a eficiência média do processo de remoção de H₂S através dos dois tipos de aeração, conforme mostrado na Tabela 3

Tabela 3: Eficiência de Remoção do H₂S na aeração com e sem o uso de adsorvente argila.

Reator Sem argila (%R)	Reator com Argila (%R)
28,77	100

Consequentemente, para escala de ppm, analisando-se o percentual da eficiência de abatimento do teor de H₂S do reator aerado sem argila em relação ao reator aerado com argila, observa-se que o processo de aeração de fato promoveu a oxidação do H₂S. Todavia, observa-se que a porcentagem de remoção do reator com argila foi 71,23 maior que o reator sem argila, isso pode ser atribuído ao uso da mesma.

O valor encontrado para a remoção de H₂S através apenas da aeração de 28,77 % é menor que o relatado por ZAT (2009) que encontrou valores acima de 37 %. Todavia, em sua pesquisa apesar do tempo menor de aeração, usou-se vazão de injeção de ar entre 4 L.min⁻¹ a 8 L.min⁻¹, ou seja, maior do que a usada na pesquisa que foi de 2 L.min⁻¹.

Para comprovar a significância do efeito do uso da aeração (sem e com argila) para a remoção do gás sulfídrico foi aplicada a ANOVA através do software MINITAB 17, conforme apresentado na Tabela 4.

Tabela 4: ANOVA para o planejamento One-way para os resultados de redução de H₂S através da aeração com e sem o uso de argila.

FV	GL	SQ	MQ	F	p*
Tipo de Aeração	1	30.436	3.0435,7	205,30	0,000
Erro	22	3.253	147,9		
Total	23	33.689			

*Significativo para $p < 0,01$

Através da análise da ANOVA apresentada na Tabela 7 é possível afirmar que há diferença significativa entre os tratamentos utilizados para a remoção de H₂S, neste caso aeração com e sem o uso de argila. Esse resultado pode ser atribuído a argila bofe Natural ser provavelmente um bom adsorvente para a remoção desse gás.

CONCLUSÕES

Com base nesse trabalho realizado concluiu-se que:

A eficiência de remoção do H_2S de 27,88 % para sistema de aeração sem adição de adsorvente está próxima do que é relatado na literatura levando em consideração os parâmetros envolvidos na pesquisa, como taxa de vazão de injeção de ar e difusor de jato de ar.

Para o sistema de aeração com uso da argila bofe natural como adsorvente, alcançou-se remoção média de 100%, considerando-se que o equipamento usado para leitura possui uma escala de leitura de 0 a 100 ppm. Esse valor provavelmente deve-se ao fato da argila ser um bom adsorvente.

Talvez pelo fato da argila usada ser considerada como argilomineral e o íon sulfeto ter afinidade com metais tenha contribuído significativamente para alcançar o alto valor de remoção.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ALVES, F.C. Estudo dos Processos de adsorção Utilizando argilas como adsorvente para a Remoção do Corante Verde Malaquita. 107 p. Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-Graduação em Agroquímica. Universidade Federal de Lavras, 2013.
2. BALBINOT, A. Poluição Olfativa – Composição, Mensuração e Técnicas de Tratamento de Efluente Com Potencial Odorífero. 44 p. Monografia (Graduação). Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2010.
3. BONATTO, I.C. Remoção do H_2S Através de Adsorção por Carvão Ativado. Dissertação (mestrado). Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2013.
4. CUNHA, R. S.S. Obtenção de Argila Organofílica visando o processo de Descontaminação de águas oleosas. 101p. Dissertação (mestrado). Programa de Pós Graduação em Engenharia Química Universidade Federal de Campina Grande, 2013.
5. EN 13.725. Determination of odour concentration measurement by dynamic olfactometry. (English Version). European Committee for Standardization: Brussels, 2003.
6. GODKE, M. M. Avaliação do potencial de degradação de H_2S por fotocatalise heterogênea. Trabalho de Conclusão de Curso (Curso de Engenharia Sanitária e Ambiental). Universidade Federal de Santa Catarina. 2011.
7. SCHIRMER, W. N. Amostragem, análise e proposta de tratamento de compostos orgânicos voláteis e odorantes na estação de tratamento de efluentes de uma refinaria de petróleo. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental). Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2004.
8. SILVA, A. M.; SILVA, L. C.; SILVA, L. M. Um estudo dos impactos ambientais pela implementação de refinaria de petróleo. Congresso Brasileiro de Cadastro Técnico Multifinalitário. UFSC, Florianópolis, Outubro de 2012.
9. SILVA, E. L. Tratamento de efluentes oleosos utilizando processo de adsorção através de argila organofílica para separação óleo/água. 71f. Dissertação (Mestrado) Universidade Estadual da Paraíba, 2014.
10. SZARBLEWSKI, M. S.; SCHNEIDER, R. C. S.; MACHADO, E.L. Métodos para a remoção de sulfeto de hidrogênio de efluentes gasosos aplicáveis a reatores anaeróbios. Revista Jovens Pesquisadores, Santa Cruz do Sul, n.1, p.62-74, 2012.
11. ZAT, M. Remoção de Compostos Odoríferos de Águas de Abastecimento Através de Processos de Aeração, Dessorção Gasosa e Nanofiltração. 2009 95f. Dissertação (Mestrado). Mestrado em Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2009.